

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 76 08807**

(54) Polymères fluorés et produits pour la fabrication d'articles en fluoro-élastomères vulcanisés.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 08 L 27/12.**

(22) Date de dépôt ..... 26 mars 1976, à 14 h 14 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 27 mars 1975, n. 562.648 aux noms de David Apotheker et Paul Joseph Krusic.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 43 du 22-10-1976.

(71) Déposant : Société dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Constituée selon les lois de l'Etat de Delaware, USA, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

La présente invention concerne des polymères fluorés comprenant des polymères fluorés non élastomères et des polymères fluorés élastomères (fluoro-élastomères). Elle concerne aussi des compositions de polymères fluorés pour la fabrication d'articles vulcanisés.

Dans les industries fabriquant et utilisant des fluoro-élastomères et des polymères fluorés, il existe un besoin pour des matières polymères de ce type dont la réticulation (vulcanisation) soit facile et économique. Ceci est particulièrement vrai dans des applications où l'on désire obtenir un produit ayant une bonne résistance à la dégradation par la chaleur, les solvants et/ou les produits chimiques corrosifs. Une bonne résistance au fluage est souvent importante elle aussi.

Résumé de l'invention.

La présente invention a pour objet un nouveau polymère fluoré qui est un copolymère dont les motifs inter-polymérisés se composent essentiellement de

(a) jusqu'à 3 moles %, par rapport au total des moles des constituants (a) et (b), de motifs dérivant d'un composé choisi parmi le bromotrifluoréthylène et le 4-bromo-3,3,4,4-tétrafluorobutène-1, sous réserve que le nombre de ces motifs soit suffisant pour apporter au moins 0,05 % de brome au copolymère, et

(b) un nombre suffisant de motifs dérivant du constituant (b1), (b2) ou (b3) ci-après pour compléter le copolymère :

(b1) tétrafluoréthylène et un éther perfluoro-alkyl perfluorovinyle dont le groupe alkyle est en  $C_1$  à  $C_5$ ,

(b2) environ 45 à 65 moles % de tétrafluoréthylène, environ 20 à 55 moles % d'un hydrocarbure oléfinique en  $C_2$  à  $C_4$  et de 0 à environ 30 moles % de fluorure de vinylidène, ou bien

(b3) fluorure de vinylidène, au moins une oléfine fluorée copolymérisable avec celui-ci, et facultativement cet éther perfluoro-alkyl perfluorovinyle, cette oléfine étant un composé en  $C_2$  à  $C_7$ , sans brome et contenant au moins autant d'atomes de fluor que d'atomes de carbone.

L'invention a aussi pour objet une composition de polymère fluoré qui comprend :

(A) un copolymère dont les motifs interpolymérisés se composent essentiellement de

5 (1) jusqu'à 3 moles % de motifs dérivant d'une oléfine bromée, sous réserve que ces motifs soient en nombre suffisant pour apporter au moins 0,05 % en poids de brome au copolymère, et

10 (2) un nombre suffisant de motifs dérivant des constituants (2.1) ou (2.2) ci-après pour former le reste du copolymère :

(2.1) au moins un monomère fluoré copolymérisable avec le constituant (1), contenant 2 à 7 atomes de carbone, ne contenant pas d'atomes de brome et contenant au moins  
15 autant d'atomes de fluor que d'atomes de carbone, ou

(2.2) environ 50 à 99 moles % de tétrafluoréthylène, environ 1 à 50 moles % d'un hydrocarbure oléfinique en  $C_2$  à  $C_4$  et de 0 à environ 30 moles % de fluorure de vinylidène, et

20 (B) environ 0,5 à 10 % d'un peroxyde organique par rapport au poids du constituant (A).

Description des modes de réalisation préférés de l'invention.

En ce qui concerne le nouveau polymère fluoré décrit ci-dessus, on préfère souvent qu'il y ait dans le copolymère un  
25 nombre suffisant de motifs du constituant (a) pour apporter environ 0,3 à 1,5 % en poids de brome dans le copolymère. Un constituant (a) particulièrement préféré est le bromotrifluoréthylène. On notera que (a) et (b) sont des constituants en ce sens que ce sont des ingrédients (sous forme copolymérisée)  
30 du polymère fluoré.

Dans certains des modes de réalisation de l'invention les plus utiles, le nouveau copolymère est un fluoro-élastomère dans lequel le constituant (b) est composé de motifs dérivant d'environ 50 à 80 moles % de tétrafluoréthylène et d'environ  
35 20 à 50 moles % d'éther perfluoro-alkyl perfluorovinylque. Ainsi, on utilise pour préparer ce copolymère l'association de monomères désignée dans le résumé par bl. Cet éther est de préférence l'éther perfluorométhyl perfluorovinylque.

Dans d'autres modes de réalisation extrêmement utilisés, le copolymère est un polymère fluoré (de préférence un fluoro-élastomère) dans lequel le constituant (b) est composé de motifs dérivant de l'une quelconque des trois associations

5 suivantes :

- fluorure de vinylidène et hexafluoropropylène ou pentafluoropropylène ;
- fluorure de vinylidène, tétrafluoréthylène et hexafluoropropylène ou pentafluoropropylène ; ou
- 10 - fluorure de vinylidène, cet éther perfluoro-alkyl perfluorovinylque, et au moins un membre du groupe formé de l'hexafluoropropylène et du tétrafluoréthylène. Ainsi, lorsqu'on prépare des copolymères de cette classe, on utilise une association de monomères choisis parmi ceux du paragraphe (b3)
- 15 du résumé. Dans ces modes de réalisation, le constituant (b) peut par exemple être composé d'environ 30 à 70 % de motifs fluorures de vinylidène et d'environ 30 à 70 % de motifs hexafluoropropylènes (motifs dérivant de ces composés) par rapport au poids du constituant (b). Le constituant (b) peut
- 20 aussi être constitué d'environ 25 à 70 % en poids de motifs fluorures de vinylidène, environ 19 à 60 % en poids de motifs hexafluoropropylènes et environ 3 à 35 % en poids de motifs tétrafluoréthylènes. Le constituant (b) peut encore être composé de motifs dérivant (en pourcentages pondéraux)
- 25 d'environ 4 à 15 % de tétrafluoréthylène, d'environ 48 à 65 % de fluorure de vinylidène, d'environ 8 à 23 % d'hexafluoropropylène et d'environ 17 à 30 % d'un éther perfluoro-alkyl perfluorovinylque dans lequel le groupe alkyle est en  $C_1$  à  $C_5$ . Le constituant (b) peut enfin être composé de
- 30 motifs dérivant (en pourcentages molaires) d'environ 10 à 85 % de fluorure de vinylidène d'environ 2 à 50 % de cet éther perfluoro-alkyl perfluorovinylque, d'environ 3 à 80 % d'un constituant composé de l'hexafluoropropylène et/ou du tétrafluoréthylène. On peut aussi utiliser comme oléfine
- 35 fluorée du constituant (b3) le chlorotrifluoréthylène.

Comme exemples de modes de réalisation préférés de l'association de monomères désignée par (b2) dans le résumé de l'invention, le copolymère peut être un fluoro-élastomère dans lequel le constituant (b) est composé d'environ 45 à

55 moles % de motifs tétrafluoréthylènes et d'environ 45 à 55 moles % de motifs propylènes; ou dans lequel le constituant (b) est composé d'environ 50 à 65 moles % de motifs tétrafluoréthylènes, d'environ 5 à 26 moles % de motifs fluorures de vinylidène et d'environ 20 à 45 moles % de motifs propylènes. Dans ce dernier cas, le propylène peut être remplacé par l'un quelconque des composés ou mélanges suivants : le butène-1, un mélange d'environ 0,1 à 50 moles % d'éthylène ou d'isobutylène et d'environ 50 à 99,9 moles % de propylène ou de butène-1, et un mélange d'environ 50 moles % d'éthylène et de 50 moles % d'isobutylène.

Pour la préparation du polymère fluoré de l'invention, on préfère que le mélange réactionnel de constituants monomères contienne aussi un inducteur radicalaire, et effectuer la réaction de formation du copolymère comme une réaction de polymérisation radicalaire en émulsion. Parmi les inducteurs radicalaires les plus utiles pour cette réaction, on citera le persulfate d'ammonium, le persulfate de sodium, le persulfate de potassium ou un mélange de deux de ces composés ou davantage. On peut aussi utiliser d'autres composés peroxydés minéraux solubles dans l'eau tels que les perphosphates, perborates et percarbonates de sodium, de potassium et d'ammonium. L'inducteur peut être utilisé en association avec un agent réducteur tel que les sulfite, bisulfite, métabisulfite, hyposulfite, thiosulfate, phosphite ou hypophosphite de sodium, de potassium ou d'ammonium, ou en association avec un sel ferreux, cuivreux ou d'argent, ou un autre composé métallique s'oxydant facilement. On peut également utiliser des inducteurs radicalaires organiques connus, de préférence associés à un agent tensio-actif approprié tel que le laurylsulfate de sodium ou un perfluoro-octanoate d'ammonium. L'agent tensio-actif peut être choisi parmi ceux connus pour être utiles dans la fabrication des polymères fluorés. Evidemment, on peut aussi opérer en présence d'un agent tensio-actif lorsqu'on utilise un inducteur minéral. La réaction de polymérisation en émulsion peut aussi s'effectuer en présence d'un agent de transfert de chaîne connu approprié, mais ceci n'est pas préféré dans de nombreux cas.

Une fois terminée la réaction de polymérisation en émulsion préférée on peut isoler le copolymère du latex de polymère obtenu par des procédés connus, par exemple en le coagulant par addition d'un électrolyte ou par congélation, puis en le centrifugeant ou en le filtrant, puis en séchant le copolymère.

On peut aussi effectuer la réaction de formation du copolymère en masse, ou dans un liquide organique contenant un inducteur radicalaire organique. On préfère habituellement qu'aucun liquide organique présent ne soit un agent de transfert de chaînes.

Au cours de la préparation du copolymère, on chauffe le mélange réactionnel dans un réacteur qui a été balayé au préalable par un gaz inerte à environ 50 - 130°C, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, par exemple sous une pression d'environ 7 à 140 kg/cm<sup>2</sup>, de préférence d'environ 35 à 105 kg/cm<sup>2</sup>. Dans certains des modes opératoires les plus utiles, la polymérisation s'effectue en continu, et le mélange réactionnel présente un temps de séjour moyen dans le réacteur d'environ 5 à 30 minutes dans certains cas, et jusqu'à 2 à 3 heures dans d'autres. Le temps de séjour peut être calculé en divisant le volume du réacteur par le volume de latex produit par heure.

Le nouveau polymère fluoré a dans la plupart des cas une viscosité inhérente d'environ 0,01 ou davantage, mais on préfère particulièrement une viscosité inhérente d'environ 0,2 à 1,2. La viscosité inhérente de certains des polymères fluorés peut se mesurer à 30°C et pour une concentration en copolymère de 0,1 % en poids dans un solvant constitué de 87 % en volume de tétrahydrofuranne et de 13 % en volume de N,N-diméthylformamide. Une méthode d'essai utilisant un solvant différent est décrite ci-dessous à l'exemple 1.

Les spécialistes prépareront sans difficultés divers polymères fluorés utiles pour la mise en pratique de l'invention. Par exemple, ils se rendront compte à la lecture de la présente description que l'on peut utiliser pratiquement les mêmes méthodes de préparation des polymères que celles décrites par Rexford dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 051 677, par Pailthorp et Schroeder dans le brevet des

Etats-Unis d'Amérique N° 2 968 649, par Sianesi et al. dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 331 823 et N° 3 335 106, par Albin et Gallagher dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 235 537, par Brasen et Cleaver dans le brevet des  
5 Etats-Unis d'Amérique N° 3 467 635 et par d'autres inventeurs dont les brevets concernent la préparation de polymères fluorés.

En ce qui concerne la composition de fluoropolymère indiquée précédemment dans le résumé de l'invention, les copolymères décrits ci-dessus comme particulièrement utiles  
10 ou préférés sont parmi les polymères fluorés que l'on préfère utiliser dans la présente composition. L'oléfine bromée utilisée pour former les motifs de constituant (1) dans le copolymère de cette composition est de préférence le bromotrifluoréthylène ou le 4-bromo-3,3,4,4-tétrafluorobutène-1, ou un mélange  
15 de ces deux composés. L'expression "oléfine bromée" désigne ici une oléfine dans laquelle au moins un atome d'hydrogène a été remplacé par un atome de brome, et dans laquelle, si on le désire, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène restants ont été remplacés par un atome d'un autre halogène, de préfé-  
20 rence le fluor. Certains composés de ce type se trouvent dans le commerce, et d'autres peuvent être préparés par des procédés connus dans la technique, par exemple comme il est indiqué par Tarrant et Tunden dans J. Org. Chem. 34, 864 (1969) et par Fainberg et Miller dans J.A.C.S. 79, 4170 (1957). Outre  
25 les deux oléfines bromées déjà citées, d'autres composés de ce type qui sont copolymérisables avec les monomères utilisés pour former les motifs de constituant (2) du copolymère, et qui sont utilisables pour former les motifs de constituant (A1), sont par exemple les suivants : le bromure de vinyle, le  
30 1-bromo-2,2-difluoréthylène, le bromure de perfluoro-allyle, le 4-bromo-1,1,2-trifluorobutène, le 4-bromo-1,1,3,3,4,4-hexafluorobutène, le 4-bromo-3-chloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutène, le 6-bromo-5,5,6,6-tétrafluorohexène, le 4-bromo-perfluorobutène-1 et le bromure de 3,3-difluoro-allyle.

35 On préfère en général que le nombre de motifs du constituant (A1) soit suffisant pour apporter 0,3 à 1,5 % en poids de brome dans le copolymère.



Comme il est indiqué dans le résumé de l'invention, les motifs de constituant (2) du copolymère (A) utilisé dans la composition peuvent dériver d'un type déterminé de monomère fluoré (désigné pour plus de commodité par constituant 2.1);  
5 ils peuvent aussi dériver d'un mélange déterminé (désigné par constituant 2.2) de tétrafluoréthylène, d'un hydrocarbure oléfinique et si on le désire de fluorure de vinylidène.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le constituant 2.1 est composé de motifs dérivant du tétra-  
10 fluoréthylène et d'un éther perfluoro-alkyl perfluoro-vinyle dans lequel le groupe alkyle est en  $C_1$  à  $C_5$ . Cet éther est de préférence l'éther perfluorométhyl perfluorovinyle. Dans certains des meilleurs exemples de ce type de compositions, le polymère fluoré est un fluoro-élastomère dans  
15 lequel la teneur en tétrafluoréthylène du constituant 2.1 est d'environ 50 à 80 moles % et la teneur en éther est d'environ 20 à 50 moles %.

Dans un autre mode de réalisation préféré de la composition, le constituant 2.1 est composé de motifs dérivant  
20 du fluorure de vinylidène, d'au moins une oléfine fluorée copolymérisable avec celui-ci, et si on le désire d'un éther perfluoro-alkyl perfluorovinyle dans lequel le groupe alkyle est en  $C_1$  à  $C_5$ . Dans ce type de composition, on préfère particulièrement que le polymère fluoré soit un fluoro-  
25 élastomère dans lequel le constituant 2.1 est composé de motifs dérivant de l'une quelconque des trois combinaisons suivantes :

- fluorure de vinylidène et hexafluoropropylène ou pentafluoropropylène ;
- 30 - fluorure de vinylidène, tétrafluoréthylène et hexafluoropropylène ou pentafluoropropylène ; ou
- fluorure de vinylidène, cet éther perfluoro-alkyl perfluorovinyle, et au moins un membre du groupe constitué de l'hexafluoropropylène et du tétrafluoréthylène.

35 Par exemple, le constituant 2.1 d'un tel fluoro-élastomère est composé d'environ 30 à 70 % en poids de motifs fluorures de vinylidène et d'environ 30 à 70 % en poids de motifs hexafluoropropylènes. Dans un autre fluoro-élastomère de ce type, le constituant 2.1 est composé d'environ 25 à 70 % en

poids de motifs fluorures de vinylidène, d'environ 19 à 60 % en poids de motifs hexafluoropropylènes et d'environ 3-35 % en poids de motifs tétrafluoréthylènes. Des associations de monomères utiles comme constituant 2.1 dans d'autres fluoro-  
5 élastomères de ce type sont décrites ci-dessus dans la discussion du constituant (b3) du nouveau fluoropolymère. Le constituant 2.1 peut aussi être composé de tétrafluoroéthylène seul ou de fluorure de vinylidène seul dans des applications où il n'est pas nécessaire que le fluoropolymère soit  
10 un fluoro-élastomère.

Comme il a déjà été indiqué, les motifs de constituant (2) du copolymère de la composition de l'invention peuvent également provenir du mélange particulier (tétrafluoréthylène, hydrocarbure oléfinique et, si on le désire, fluorure de  
15 vinylidène), désigné sous le nom de constituant (2.2). Par exemple, le constituant 2.2 peut être composé de (motifs provenant d')environ 50 à 99 moles% de tétrafluoréthylène, et d'environ 1 à 50 moles % de propylène. Le constituant 2.2 peut aussi être composé d'environ 1 à 30 moles % de motifs  
20 fluorure de vinylidène, d'environ 50 à 98 moles % de tétrafluoréthylène et d'environ 1 à 48 moles % de propylène.

Le constituant B de la composition de l'invention est un peroxyde organique, de préférence un peroxyde de dialkyle. On choisit un peroxyde organique faisant office  
25 d'agent de vulcanisation de la composition en présence des autres ingrédients qui doivent être présents dans la composition finale et aux températures auxquelles doit s'effectuer l'opération de vulcanisation, sans entraîner un degré de vulcanisation préjudiciable au cours du mélange ou d'autres opérations  
30 devant précéder l'opération de vulcanisation. On préfère particulièrement un peroxyde de dialkyle qui se décompose à une température supérieure à 50°C lorsque la composition doit être soumise à un traitement à chaud avant sa vulcanisation. Dans de nombreux cas, on préfère utiliser un peroxyde de di-  
35 tert-butyle ayant un atome de carbone tertiaire fixé à un oxygène peroxydique. Parmi les peroxydes de ce type les plus utiles, on citera le 2,5-diméthyl-2,5-di (tert-butylperoxy)-hexyne-3 et le 2,5-diméthyl-2,5-di (tert-butylperoxy) hexane.

Le constituant B peut également être choisi parmi des composés tels que le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de dibenzoyle, le perbenzoate de tert-butyle, le carbonate de di[1,3-diméthyl-3-(tert-butylperoxy)butyle] etc...

5 Un exemple d'une application dans laquelle on peut utiliser un constituant B se décomposant à une température égale ou supérieure à 50°C est le suivant : on prépare la composition à la température ambiante sous la forme d'une composition filmogène liquide contenant un solvant et/ou un  
10 diluant organiques, on applique une couche de la composition liquide sur un substrat et on laisse la couche sécher et vulcaniser à une température égale ou supérieure à 50°C.

On préfère habituellement utiliser une teneur en constituant peroxydique B d'environ 1,5 à 5 % par rapport au  
15 poids du constituant copolymère A.

La présente composition, sous la forme d'un mélange du constituant copolymère A et du constituant peroxydique B, est un produit utile qui peut (comme c'est le cas pour un polymère nouveau) être fourni à des fabricants d'articles de polymères  
20 fluorés souhaitant modifier leurs matières au moyen de certains additifs en fonction des exigences d'applications particulières avant de le mouler, de l'extruder, ou de le transformer d'une autre façon en produits finals vulcanisés. Une autre voie que peut suivre utilement le fournisseur de la composition  
25 est d'ajouter le constituant C et/ou le constituant D décrits ci-dessous avant que la composition ne soit livrée à la personne fabriquant les produits vulcanisés.

Avant de transformer la composition en produits finals, on lui mélange habituellement au moins un composé  
30 métallique choisi parmi les oxydes et hydroxydes de métaux divalents, que l'on peut désigner sous le nom de constituant C. En même temps que l'oxyde et/ou l'hydroxyde, on peut utiliser un sel métallique d'un acide faible. Le constituant (C) est ajouté dans la proportion d'environ 1 à 15 %, de préférence  
35 d'environ 2 à 10 % en poids par rapport au copolymère. Des composés métalliques utilisables comme constituant (C) sont décrits plus en détails par Bowman dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 686 143.

Un autre produit que l'on mélange habituellement à la composition avant de la transformer en produits finals est un coréactif constitué d'un composé polyinsaturé susceptible de coopérer avec ce peroxyde à l'obtention d'une bonne vulcanisation. Ce produit, qui peut être désigné sous le nom de constituant (D), est ajouté à raison d'environ 0,5 à 10 %, de préférence d'environ 1 à 7 % en poids par rapport au copolymère. Dans de nombreuses applications, on préfère utiliser comme constituant (D) coréactif un ou plusieurs des composés suivants :

10 cyanurate de triallyle; isocyanurate de triallyle; tris(diallylamine)-s-triazine; phosphite de triallyle; N,N-diallylacrylamide; hexa-allyl-phosphoramide; N,N,N',N'-tétra-allyl-téréphtalamide; N,N,N',N'-tétra-allyl-malonamide; isocyanurate de trivinyle; 2,4,6-trivinyl-méthyltrisiloxanne ; et cyanurate

15 de tri(5-norbornène-2-méthylène); etc... L'isocyanurate de triallyle est particulièrement utile.

La composition peut aussi renfermer un ou plusieurs additifs tels que ceux connus comme utiles dans les compositions de polymères fluorés tels que des pigments, des charges, des agents porogènes et des solvants organiques liquides. Un type de solvant utilisable est par exemple celui décrit par Proskow dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 740 369. D'autres sont l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'amyle, le tétrahydrofurane etc... En ajoutant un

20 solvant approprié, on peut préparer une composition liquide utile pour la fabrication de couches adhésives, revêtements, pellicules etc...

Pour la préparation de la présente composition de polymère fluoré, on peut mélanger le copolymère avec les autres ingrédients au moyen de n'importe quel appareil de mélange connu comme utilisable pour la préparation de compositions de caoutchoucs ou de matières plastiques; on peut par exemple utiliser un malaxeur à caoutchouc du type à cylindres ou un malaxeur Banbury équipé pour fonctionner

30 à une température inférieure à la température de décomposition du peroxyde organique.

La composition peut être vulcanisée en la soumettant à des conditions conduisant à la décomposition du peroxyde organique, par exemple en la chauffant à une tempé-

rature provoquant la décomposition du peroxyde. La vulcanisation initiale de la composition vulcanisable, contenant les constituants A, B, C et D dans la plupart des cas, s'effectue de préférence en chauffant la composition pendant environ 5 1 à 60 minutes à environ 149 à 204°C. On peut utiliser des presses, moules, extrudeuses etc... ordinaires pour la vulcanisation des caoutchoucs et le durcissement des matières plastiques équipés de systèmes de chauffage et de vulcanisation ou de durcissement appropriés. De même, si on désire 10 obtenir un produit présentant une résistance thermique et une stabilité dimensionnelle maxima, on préfère effectuer une opération de post-vulcanisation dans laquelle l'article est chauffé, par exemple dans une étuve, pendant environ 1 à 48 heures supplémentaires à environ 180-300°C. Les spécialistes se rendront compte que la durée et la température 15 de vulcanisation les meilleures pour une application donnée dépendent de facteurs tels que la nature et la proportion des ingrédients et les propriétés exigées du produit final.

Les plastiques et élastomères de polymères fluorés, 20 et les compositions les contenant, peuvent facilement se fabriquer conformément à l'invention dans des qualités vulcanisables se prêtant au mélange et à la vulcanisation par des procédés pratiques et économiques pour former des articles de plastiques ou d'élastomères de polymères fluorés, vulcanisés 25 extrêmement intéressants tels que pellicules, joints, bagues et rondelles, tissus revêtus, isolement de fils métalliques, gaines, revêtements protecteurs etc... qui présentent une bonne résistance au fluage et à la dégradation par la chaleur, les solvants et les produits chimiques corrosifs. On peut 30 en outre préparer des polymères fluorés utilisables dans la composition de l'invention à partir de monomères fluorés très divers, pour obtenir des articles de plastiques et d'élastomères vulcanisés convenant pour des applications très variées.

35 A titre d'exemple supplémentaire de l'intérêt des produits de l'invention, on peut obtenir dans le cadre de l'invention des polymères fluorés (a) pouvant être vulcanisés rapidement ; (b) pouvant être vulcanisés sous la pression atmosphérique en donnant une structure non poreuse et non

- spongieuse, avantage important pour la fabrication de fils métalliques, revêtus de polymères fluorés, de gaines de polymères fluorés etc..., (c) qui puissent être vulcanisés aux environs de la température ambiante; (d) qui donnent lieu à
- 5 une augmentation étonnamment élevée du couple de torsion au cours de l'essai de vulcanisation avec le rhéomètre à disque oscillant (ODR) ; (e) qui aient des valeurs de déformation résiduelle après compression plus faibles, après vulcanisation que les fluoro-élastomères vulcanisés par les diamines
- 10 antérieurement connus (ceci s'applique à certaines compositions de fluoro-élastomères de l'invention dans lesquelles le fluoro-élastomère est un copolymère du fluorure de vinylidène) et (f) qui puissent être vulcanisés en ayant moins tendance à subir une dégradation du polymère que certains produits
- 15 de l'art antérieur à base de fluoro-élastomères vulcanisés avec un mélange de composé hydroxylé aromatique et de composé phosphonium quaternaire du type indiqué par Patel et al. dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 712 877 (ceci s'applique à certaines compositions de fluoro-élastomères de
- 20 l'invention dans lesquelles le fluoro-élastomère est un copolymère du fluorure de vinylidène contenant des motifs dérivant d'un éther perfluoro-alkyl perfluorovinyle).

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention. Sauf indications contraires,

25 les proportions sont toutes en poids.

EXEMPLE 1 :

On prépare un polymère fluoré vulcanisable conforme à l'invention sous la forme d'un copolymère élastomère du tétrafluoréthylène, de l'éther perfluorométhyl perfluorovinyle et du bromotrifluoréthylène par un procédé continu

30 comportant les opérations suivantes :

(1) on introduit en continu les trois monomères décrits dans le tableau I ci-dessous dans un réacteur à pression en acier inoxydable de 3,8 litres (zone de réaction

35 de polymérisation), préalablement balayé à l'azote, tout en faisant tourner l'agitateur du réacteur à 500 tours/mn, pour mélanger intimement le contenu du réacteur, et en chauffant le contenu du réacteur à 70°C sous une pression de 42 kg/cm<sup>2</sup> de telle sorte que le mélange réactionnel formé

dans l'opération (2) ci-dessous soit le siège d'une réaction de polymérisation en émulsion lors de sa traversée du réacteur, le temps de séjour dans le réacteur étant d'environ 2,7 heures, d'après le rapport de la capacité du réacteur de 3,8 litres  
5 au débit de sortie de l'émulsion d'environ 1,4 litre par heure, les monomères et le débit d'alimentation de chacun étant ceux figurant dans le tableau I ci-dessous ;

(2) au cours de l'opération (1), on envoie constamment dans le réacteur, par une première pompe doseuse, au cours  
10 de chaque heure une solution composée de 6,38 g de persulfate d'ammonium, 4,5 g de phosphate disodique heptahydrate et 12,0 g de perfluoro-octanoate d'ammonium dissous dans 600 ml d'eau (distillée), et on envoie simultanément dans le réacteur, par une seconde pompe doseuse, au cours de chaque  
15 heure, une solution composée de 5,25 g de sulfite de sodium dissous dans 600 ml d'eau, le mélange réactionnel étant maintenu à pH 6,1;

(3) on extrait en continu du réacteur le latex de copolymère obtenu qui se forme en continu au cours des  
20 opérations (1) et (2), le latex étant d'abord envoyé à travers un système de soupapes de régulation à contre-pression pour maintenir dans le réacteur la pression de  $42 \text{ kg/cm}^2$  désirée, puis à travers un récipient scellé d'où le gaz de sortie (monomères n'ayant pas réagi) est envoyé à un appareil  
25 de chromatographie en phase gazeuse où sa composition est déterminée. Celle-ci est donnée dans le tableau I ci-dessous;

(4) après avoir jeté le latex obtenu au cours des quatre premiers temps de séjour, on recueille la quantité désirée de latex, et on la malaxe pour l'uniformiser. Le latex  
30 a un pH d'environ 6,1 et une teneur en copolymère solide de 26,0 %; et

(5) on isole le copolymère obtenu du latex par addition progressive d'une solution aqueuse à 4 % de sulfate double d'aluminium et de potassium jusqu'à ce que le polymère  
35 ait coagulé, on lave les particules de copolymère à l'eau distillée, on élimine l'eau au moyen d'un appareil de filtration, puis on sèche le copolymère dans une étuve à circulation d'air à  $100^\circ\text{C}$  jusqu'à une teneur en humidité inférieure à 1 %.

T A B L E A U I

| Monomères  | Alimen-<br>tation | Gaz de<br>sortie | Incorporés<br>polymère |               | au            |
|--|-------------------|------------------|------------------------|---------------|---------------|
|  | g/h               | g/h              | g/h                    | % en<br>poids | % en<br>moles |
| 5 tétrafluoréthylène                               | 260               | 14               | 246                    | 56,0          | 68,5          |
| éther perfluoro-<br>méthyl perfluoro-<br>vinylique | 300               | 117              | 183                    | 41,6          | 30,0          |
| 10 bromotrifluor-<br>éthylène                      | 10                | 1                | 9                      | 2,4           | 1,5           |
| total  | 570               | 132              | 438                    |               |               |

Le copolymère obtenu est un élastomère qui peut être vulcanisé de la manière décrite ci-dessus à l'exemple 2 ;  
 15 comme le montre le tableau I ci-dessus, il contient pour 100 g de motifs polymérisés environ 56 g de tétrafluoréthylène polymérisé, 41,6 g d'éther perfluorométhyl perfluorovinylique polymérisé et 2,4 g de bromotrifluoréthylène. Le copolymère a une viscosité inhérente de 0,38, celle-ci étant mesurée  
 20 à 30°C, pour une concentration en polymère de 0,2 % en poids, dans un solvant constitué de 58 % en volume de 2,3,3-trichloroperfluorobutane, de 39 % en volume de solvant "FC-75" et de 3 % en volume d'éther diméthylque du diéthylène-glycol. Le solvant "FC-75" est un solvant du type éther cyclique per-  
 25 fluoré de formule empirique  $C_8F_{16}O$ , vendu par la Compagnie 3M, et décrit plus en détails dans le brevet des Etats-Unis : d'Amérique N° 3 740 369 de Proskow précité. A la place de ce solvant, on peut utiliser le produit de la fluoration du tétrahydrofuranne jusqu'à obtention d'un solvant principale-  
 30 ment composé de 2-perfluorobutyl perfluorotétrahydrofuranne. Le copolymère a une teneur en brome de 1,2 % en poids, et il est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. On peut lui mélanger des additifs de la manière décrite à l'exemple 2, et l'utiliser pour la fabrication de bagues et  
 35 rondelles et d'autres articles d'élastomères vulcanisés.

A la lecture de la présente description, les spécialistes pourront préparer sans difficultés d'autres copolymères conformes à l'invention d'une manière semblable à celle décrite à l'exemple 1, en utilisant des proportions différentes  
 40 des trois mêmes monomères.



## EXEMPLE 2 :

- On prépare un fluoro-élastomère vulcanisable en répétant l'exemple 1, excepté que l'on ajuste le débit d'alimentation en monomères de telle sorte que l'on obtienne un
- 5 copolymère contenant 65,0 moles % de motifs tétrafluoréthylènes, 33,5 moles % de motifs éther perfluorométhyl perfluorovinyls et 1,5 mole % de motifs bromotrifluoréthylènes. Le copolymère de l'exemple 2 obtenu présente la même teneur en brome et la même viscosité inhérente que le copolymère de l'exemple 1.
- 10 On prépare une composition de fluoro-élastomère vulcanisable en mélangeant sur un malaxeur à caoutchouc à deux cylindres, dont les cylindres sont aux environs de 60°C, les ingrédients suivants : 100 parties du copolymère de l'exemple 2, 10 parties de noir de carbone SAF (SAF = noir
- 15 de four à haute résistance à l'abrasion), 4 parties d'oxyde de magnésium, 2 parties d'oxyde de calcium, 4 parties d'isocyanurate de triallyle et 4 parties d'un agent de vulcanisation peroxydique (45 % de 2,5 -diméthyl-2,5-di(di-tert-butylperoxy)-hexyne-3 et 55 % de charge inerte, vendu par Wallace et Tiernan
- 20 sous le nom de "Luperco 130 XL").

- Sur un échantillon de la composition obtenue, on mesure les caractéristiques de vulcanisation par l'essai de vulcanisation au rhéomètre à disque oscillant (ODR) décrit par Pattison dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique
- 25 N° 3 876 654 à une température d'essai de 177°C. Pour un temps de vulcanisation de 30 minutes, l'augmentation du couple de torsion est de 138 cm.kg. Cette valeur relativement élevée de l'augmentation du couple de torsion est inattendue et bénéfique dans de nombreuses applications par rapport à
- 30 celle obtenue pour certaines des compositions de fluoro-élastomères vulcanisables de l'art antérieur les plus utiles. Ceci témoigne d'une vulcanisation très rapide et très poussée.

- La dureté Shore (au duromètre A) de la composition, mesurée par la méthode ASTM D-676 sur des échantillons vulcanisés à la presse pendant 15 minutes à 190°C sous une pression
- 35 totale de 18.150 kg, et post-vulcanisés à l'étuve suivant un cycle thermique comportant une montée à 205°C en 6 heures, un palier de 18 heures à 205°C, une montée à 288°C en 6 heures, et un palier de 18 heures à 288°C, est de 92.

La déformation résiduelle après compression de la composition est de 50, celle-ci étant mesurée à 205°C pendant 70 heures par la méthode ASTM D-395-61, méthode B, en utilisant comme échantillon d'essai des pastilles (1,27 cm d'épaisseur et 1,9 cm de diamètre) vulcanisées comme il est décrit au paragraphe précédent.

EXEMPLE 3 :

On prépare un fluoro-élastomère vulcanisable, on le mélange et on le vulcanise de la manière décrite à l'exemple 2, excepté que :

(a) le débit d'alimentation des monomères est ajusté de façon à obtenir un copolymère contenant 65,6 moles % de motifs tétrafluoréthylènes, 33,0 moles % de motifs éthers perfluorométhyl perfluorovinyls et 1,4 mole % de motifs bromotrifluoréthylènes. Ce copolymère a une teneur en brome de 0,9 % en poids et une viscosité inhérente (méthode de d'exemple 1) de 0,35 ;

(b) pour la préparation de la composition vulcanisable, le quantité de noir de carbone est de 5 parties, la quantité d'oxyde de magnésium est de 5 parties et la quantité d'agent de vulcanisation peroxydique est de 5 parties, et

(c) les échantillons d'essai sont vulcanisés à la presse pendant 30 minutes à 180°C et post-vulcanisés comme à l'exemple 2.

La déformation permanente (résiduelle) après compression du fluoro-élastomère de l'exemple 3 vulcanisé, mesurée comme à l'exemple 2, est de 57. La résistance à la traction est de 147 kg/cm<sup>2</sup>, l'allongement à la rupture est de 60 % et l'allongement permanent (résiduel) à la rupture est de 3 % (ASTM D-412).

EXEMPLE 3A :

A titre de comparaison, on prépare un fluoro-élastomère n'appartenant pas à l'invention, que l'on mélange et vulcanise de la manière décrite à l'exemple 3, excepté que le débit d'alimentation en monomères est ajusté (on augmente la proportion de bromotrifluoréthylène) de telle sorte qu'on obtient un copolymère dont la teneur en brome est de 7,2 % en poids (correspondant à 11,4 moles % de motifs bromotrifluoréthylènes). Le rapport tétrafluoréthylène/éther est

maintenu égal à 2/1 comme à l'exemple 3.

Les échantillons d'essai de l'exemple 3A vulcanisés sont tellement cassants qu'on ne peut pas obtenir de valeurs de la résistance à la traction, de l'allongement à la rupture, ni de l'allongement permanent à la rupture.

EXEMPLE 4 :

On prépare une composition de fluoro-élastomère vulcanisable et on la vulcanise de la manière décrite à l'exemple 2, excepté que le bromotrifluoréthylène est remplacé par le bromodifluoréthylène ; et que le débit d'alimentation en monomères est ajusté de façon à obtenir un copolymère contenant 69,63 moles % de motifs tétrafluoro-éthylènes, 30,0 moles % de motifs éthers perfluorométhyl perfluorovinyls et 0,37 mole % de motifs bromodifluoréthylènes. Ce copolymère a une teneur en brome de 0,3 % en poids et une viscosité inhérente (mesurée par la méthode de l'exemple 1) de 0,27.

Dans l'essai de vulcanisation au rhéomètre à disque oscillant (ODR) décrit à l'exemple 2, l'augmentation du couple de torsion est de 46 cm.kg pour un temps de vulcanisation de 30 minutes. La composition a une dureté Shore A de 90, une déformation permanente après compression ( $DP_C$ ) (mesurée par la méthode de l'exemple 2); de 99, une résistance à la traction à la rupture ( $T_R$ ) de  $194 \text{ kg/cm}^2$ , un allongement à la rupture ( $A_R$ ) de 140 %, un module pour un allongement de 100 % ( $M_{100}$ , ASTM D-412) de  $147 \text{ kg/cm}^2$  et un allongement permanent à la rupture ( $AP_R$ ) de 19 %.

EXEMPLE 5 :

On prépare une composition de fluoro-élastomère vulcanisable et on la vulcanise de la manière décrite à l'exemple 2, excepté que le bromotrifluoréthylène est remplacé par le bromure de perfluoro-allyle ; et que le débit des monomères est ajusté de façon à obtenir un copolymère contenant 69,2 moles % de motifs tétrafluoréthylènes, 30,0 moles % de motifs éthers perfluorométhyl perfluorovinyls et 0,8 mole % de motifs bromures de perfluoro-allyle. Ce copolymère a une teneur en brome de 0,3 % en poids et une viscosité inhérente de 0,21.

Dans l'essai de vulcanisation ODR, l'augmentation du couple de torsion à 30 minutes est de 19,6 cm.kg. La composition a une  $T_R$  de 151 kg/cm<sup>2</sup>, un  $A_R$  de 100 %, un  $M_{100}$  de 151 kg/cm<sup>2</sup> et un  $AP_R$  de 13 %.

5 EXEMPLE 6 :

On prépare une composition de fluoro-élastomère comme il a été décrit à l'exemple 2, excepté que le bromotrifluoréthylène est remplacé par le bromure de 3,3-difluoroallyle ; et que le débit d'alimentation en monomères est  
10 ajusté de façon à obtenir un copolymère qui contienne 66 moles % de motifs tétrafluoréthylènes, 33 moles % de motifs éthers perfluorométhyl perfluorovinyls et 1 mole % de motifs de ce bromure. Le copolymère a une teneur en brome de 0,7 % en poids.

15 Dans l'essai de vulcanisation ODR, l'augmentation du couple de torsion à 30 minutes est de 23 cm.kg. La composition a une  $T_R$  de 103 kg/cm<sup>2</sup>, un  $A_R$  de 90 % et un  $AP_R$  de 8 %.

EXEMPLE 7 :

On prépare une composition de polymère fluoré non  
20 élastomère vulcanisable de la façon suivante :

On prépare un copolymère contenant 97 moles % de motifs tétrafluoréthylènes et 3 moles % de motifs bromotrifluoréthylènes (a) en introduisant, dans une bombe à secousses de 400 ml, 0,75 g de persulfate d'ammonium, 200 ml  
25 d'eau, 0,15 g de perfluoro-octanoate d'ammonium, 50 g de tétrafluoréthylène et 3 g de bromotrifluoréthylène ; (b) en chauffant le mélange dans la bombe pendant 3 heures à 85°C, (c) en refroidissant le mélange à 25°C, (d) en évacuant le gaz de la bombe, (e) en filtrant le copolymère sur büchner  
30 et en le lavant 3 fois à l'eau, et (f) en séchant le copolymère dans une étuve à vide pendant 14 heures à 70°C.

Le copolymère est une poudre blanche ayant une teneur en brome de 2,6 % en poids et un point de fusion de 315-320°C.

35 La composition vulcanisable est préparée en mélangeant dans un broyeur à boulets pendant 3 jours à 25°C : 100 parties du copolymère de l'exemple 7, 4 parties d'oxyde de magnésium, 2 parties d'oxyde de calcium, 4 parties d'isocyanurate de triallyle et 5 parties de l'agent de vulcanisation

peroxydique de l'exemple 2.

On moule par compression un échantillon de la composition obtenue en le chauffant à 205°C pendant 1 heure. Chauffée bien au-dessus de 320°C la matière plastique à base  
5 de polymère fluoré vulcanisé ne fond pas, et ne présente pas de signes de fusion lorsqu'on la chauffe dans une flamme nue.

EXEMPLE 8 :

On prépare un fluoro-élastomère conforme à l'in-  
vention en répétant l'exemple 1, excepté : que les monomères intro-  
10 duits dans le réacteur sont ici 56 parties de fluorure de vinylidène, 44 parties d'hexafluoropropylène et 0,8 partie de bromotrifluoréthylène ; que l'on utilise un réacteur de 2 litres; que la pression dans le réacteur est de 63 kg/cm<sup>2</sup>; que la température du mélange réactionnel est de 105°C et le  
15 pH de 3,3 ; que le temps de séjour dans le réacteur est d'environ 15 minutes; et que l'opération (2) consiste à introduire dans le réacteur, pour 100 parties de monomère, 400 parties d'eau contenant 0,3 partie de persulfate d'ammonium et 0,05 partie d'hydroxyde de sodium. La chromatographie en  
20 phase gazeuse de l'exemple (3) peut être omise. Le copolymère obtenu pour un taux de conversion des monomères de 91 % contient 59,1 % de motifs fluorures de vinylidène, 40 % de motifs hexafluoropropylènes et 0,9 % de motifs bromotrifluoréthylènes (pourcentages en poids). Le latex a une teneur en  
25 copolymère solide de 18,7 %.

Le fluoro-élastomère obtenu a une viscosité Mooney à 100°C, mesurée au viscosimètre Mooney avec le grand rotor, et pour une durée de cisaillement de 10 minutes, de 94.

EXEMPLE 9 :

30 On prépare une composition de fluoro-élastomère vulcanisable en mélangeant sur un malaxeur à caoutchouc à 2 cylindres dont les cylindres sont à 25°C environ : 100 parties du copolymère de l'exemple 8, 15 parties de noir de carbone MT (Medium thermal), 10 parties de charbon bitumineux finement  
35 pulvérisé ("Austin Black"), 1 partie d'hydroxyde de calcium, 2 parties de silicate de calcium ("Microcel E"), 4 parties d'isocyanurate de triallyle et 4 parties d'agent de vulcanisation peroxydique ("Luperco 101 XL"), qui paraît être un un mélange de 45 % de 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy-

hexane et de 55 % d'une charge inerte.

On vulcanise à la presse des échantillons d'essai de la composition pendant 30 minutes à 177°C et on les post-vulcanise dans une étuve, suivant un cycle thermique comportant  
5 une montée à 260°C en 18 heures, et un palier de 18 heures à 260°C.

Le fluoro-élastomère vulcanisé obtenu a une  $DP_c$  de 27 (méthode de l'exemple 2), une  $T_R$  de 154 kg/cm<sup>2</sup>, un  $A_R$  de 170 % et un  $M_{100}$  de 75,5 kg/cm<sup>2</sup>.

10 EXEMPLE 10 :

On répète les exemples 8 et 9 avec les modifications ci-dessous.

Le copolymère est préparé à partir de 82 parties de fluorure de vinylidène, 67 parties d'hexafluoropropylène,  
15 1,4 partie de 4-bromo-3,3,4,4-tétrafluoro-butène-1, et pour 150 parties de monomère, 600 parties d'eau contenant 0,4 partie de persulfate d'ammonium et 0,08 partie d'hydroxyde de sodium. Le pH du mélange réactionnel est de 4,3, le temps de séjour est de 20 minutes, et la teneur en copolymère solide du latex  
20 est de 18 %.

Le copolymère obtenu, après transformation de 86 % du monomère, contient 58,9 % de motifs fluorures de vinylidène, 40 % de motifs hexafluoropropylènes et 1,1 % de motifs du composé du brome (en pourcentages pondéraux). Le fluoro-  
25 élastomère obtenu a une viscosité Mooney de 100 (méthode de l'exemple 8); sa viscosité inhérente, mesurée à 30°C pour une concentration de 0,1 % en poids dans un solvant composé de 87 % en volume de tétrahydrofuranne et de 13 % en volume de N,N-diméthylformamide, est de 1,57.

30 La composition de fluoro-élastomère vulcanisable se prépare en mélangeant dans un malaxeur à caoutchouc 100 parties du copolymère de l'exemple 10, 15 parties de noir de carbone MT, 10 parties d'"Austin Black", 1 partie d'oxyde de magnésium et 3 parties de phosphite de plomb dibasique,  
35 3,3 parties d'isocyanurate de triallyle et 3,3 parties de l'agent de vulcanisation peroxydique de l'exemple 9.

Les échantillons d'essai, vulcanisés comme à l'exemple 9, ont une  $DP_c$  de 25, une  $T_R$  de  $144 \text{ kg/cm}^2$ , un  $A_R$  de 185 % et un  $M_{100}$  de  $59,6 \text{ kg/cm}^2$ .

A titre de comparaison, lorsqu'on prépare un fluoropolymère sortant du cadre de l'invention pratiquement de la même manière qu'à l'exemple 10, excepté que l'on omet le composé du brome, et que l'on mélange et vulcanise à la presse comme à l'exemple 10 le copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène obtenu, on obtient un produit spongieux, inutilisable, du type de celui décrit ci-dessous à l'exemple 13A. L'expression "pratiquement de la même manière" signifie ici "de la même manière" ou "presque de la même manière"; le mode opératoire utilisé est donc en pratique identique.

15 EXEMPLE 11 :

On prépare une composition de fluoropolymère non élastomère de la façon suivante : on prépare un copolymère contenant environ 98 % de motifs fluorures de vinylidène, 1,7 % de motifs bromotrifluoréthylènes et une faible proportion de motifs hexafluoropropylènes polymérisés en répétant l'exemple 8, excepté qu'on prépare le copolymère en envoyant dans le réacteur 100 parties de fluorure de vinylidène, 35 parties d'hexafluoropropylène, 1,6 partie de bromotri-fluoréthylène et, pour 100 parties de fluorure de vinylidène, 25 454 parties d'eau contenant 0,45 partie de persulfate d'ammonium, 0,09 partie d'hydroxyde de sodium et 0,94 partie de perfluoro-octanoate d'ammonium; la pression dans le réacteur est de  $42 \text{ kg/cm}^2$ ; le temps de séjour est de 30 minutes. L'alimentation en hexafluoropropylène est interrompue 30 une fois la polymérisation bien établie, et on laisse la réaction se poursuivre en l'absence d'hexafluoropropylène pendant 75 minutes. On sèche le copolymère à l'étuve à  $70^\circ\text{C}$  pendant 14 heures. Sa teneur en brome est de 0,85 % en poids.

La composition vulcanisable est préparée et vulcanisée de la manière décrite à l'exemple 7, excepté qu'on utilise le copolymère de l'exemple 11 à la place du copolymère de l'exemple 7. La matière plastique à base de fluoropolymère vulcanisé obtenue est beaucoup plus résistante à la dissolution

dans le N,N-diméthyl-acétamide que le fluorure de polyvinylidène lorsqu'on la plonge dans le solvant pendant plusieurs heures à 25°C.

EXEMPLE 12 :

5 On prépare un polymère fluoré qui est une matière plastique caoutchouteuse en répétant l'exemple 8, excepté que le copolymère est préparé à partir de 69 parties de fluorure de vinylidène, 11 parties d'hexafluoropropylène, 19 parties de tétrafluoréthylène et 1 partie de bromotrifluoréthylène, et, 10 pour 100 parties de monomère, 400 parties d'eau contenant 0,85 partie de persulfate d'ammonium et 0,21 partie d'hydroxyde de sodium. Le pH du mélange réactionnel est de 4,6, le temps de séjour est de 15 minutes, et la teneur en copolymère solide du latex, pour un taux de conversion des monomères de 96 %, est 15 de 19,7 %. Le copolymère contient 70 % de fluorure de vinylidène, 9 % d'hexafluoropropylène, 20 % de tétrafluoréthylène et 1 % de bromotrifluoréthylène (pourcentages pondéraux). La fraction du copolymère qui se dissout (80 %) a une viscosité inhérente de 0,46 (méthode de l'exemple 10).

20 On prépare une composition de fluoropolymère vulcanisable en mélangeant dans un broyeur à boulets pendant 2 jours à 24°C 100 parties du copolymère de l'exemple 12 sous forme de poudre fine, 5 parties d'oxyde de magnésium, 5 parties de l'agent de vulcanisation peroxydique de l'exemple 2 et un 25 mélange de 4 parties d'isocyanurate de triallyle et de 2 parties de silicate de calcium.

On forme une pastille d'essai en comprimant un échantillon de la composition obtenue pendant 30 minutes à 205°C sous une pression suffisante. Lorsqu'on plonge la pastille 30 pendant 3 jours à 25°C dans l'acétonitrile, elle gonfle un peu et présente un gain de poids de 100 %. Soumise au même essai une pastille formée de la même manière à partir du copolymère de l'exemple 12 (sans additifs) subit une désintégration considérable et présente un gain de poids de 350 %.

35 EXEMPLE 13 :

On prépare un polymère fluoré comme il a été décrit à l'exemple 8, excepté que le copolymère est préparé à partir de 77 parties de tétrafluoréthylène, 23 parties de propylène, 1,1 partie de bromotrifluoréthylène et, pour 100 parties



de monomère, 359 parties d'eau contenant 2,87 parties d'un agent tensio-actif (solution aqueuse à 33 % de lauryl sulfate de sodium), 1,65 partie de persulfate d'ammonium et 1,08 partie d'hydroxyde de sodium. Les conditions de réaction sont les  
5 suivantes : pression  $42 \text{ kg/cm}^2$ , température  $80^\circ\text{C}$ , temps de séjour 3 heures, pH 9,0. La teneur du latex en copolymère solide, pour un taux de conversion des monomères de 87 %, est de 20,7 %. Le copolymère contient environ 73,4 % de tétrafluoréthylène, 25,3 % de propylène et 1,3 % de bromotrifluor-  
10 éthylène (pourcentages pondéraux). Il a une viscosité Mooney de 61 (méthode de l'exemple 8).

On prépare une composition de fluoropolymère vulcanisable en mélangeant dans un malaxeur à caoutchouc à 2 cylindres :  
100 parties de copolymère de l'exemple 13, 30 parties de  
15 noir de carbone MT, 4 parties d'oxyde de magnésium, 2 parties d'oxyde de calcium, 4 parties d'isocyanurate de triallyle et 5 parties de l'agent de vulcanisation peroxydique de l'exemple 2.

On vulcanise à la presse des échantillons d'essai pendant 30 minutes à  $177^\circ\text{C}$  et on les post-vulcanise dans  
20 une étuve suivant un cycle thermique comportant une montée à  $130^\circ\text{C}$  en 4 heures, et un palier de 24 heures à  $130^\circ\text{C}$ .

Le polymère fluoré obtenu a une  $\text{DP}_c$  de 50 (rondelles soumises à une température de  $232^\circ\text{C}$  pendant 70 heures, ASTM D-395), une  $T_R$  de  $63 \text{ kg/cm}^2$ , un  $A_R$  de 200 % et un  $M_{100}$   
25 de  $28 \text{ kg/cm}_2$ .

#### EXEMPLE 13A :

A titre de comparaison, on prépare un fluoropolymère sortant du cadre de l'invention pratiquement de la même manière qu'à l'exemple 13, excepté que l'on omet le bromo-  
30 trifluoréthylène, et on mélange et vulcanise le copolymère de tétrafluoréthylène et de propylène obtenu comme à l'exemple 13. Les échantillons sortant de la presse ont une structure spongieuse. La composition est inutilisable dans les applications normales des fluoropolymères. Ce produit ne permet pas  
35 d'obtenir des données d'essai significatives du type de celles de l'exemple 13.

## EXEMPLE 14 :

On prépare un polymère fluoré comme il a été décrit à l'exemple 13, excepté que le copolymère est préparé à partir de 68 parties de tétrafluoréthylène, 18,3 parties de fluorure de vinylidène, 13,1 parties de propylène, 0,67 partie de bromotrifluoréthylène et, pour 100 parties de monomère, 343 parties d'eau contenant 3,1 parties de l'agent tensio-actif de l'exemple 13, 1,96 partie de persulfate d'ammonium et 1,37 partie d'hydroxyde de sodium. le temps de séjour est de 90 minutes. La teneur en copolymère solide du latex, pour un taux de conversion des monomères de 67 %, est de 17,8 %. Le copolymère contient environ 68,6 % de tétrafluoroéthylène, 12,9 % de fluorure de vinylidène, 17,5 % de propylène et 1,0 % de bromotrifluoréthylène.

On prépare une composition de polymère fluoré de la manière décrite à l'exemple 13, excepté qu'on utilise le copolymère de l'exemple 14. On vulcanise des échantillons d'essai comme il est décrit à l'exemple 13, excepté que la température de post-vulcanisation est de 205°C.

Le polymère fluoré obtenu a une  $DP_c$  de 85 (méthode de l'exemple 13), une  $T_R$  de 80,4 kg/cm<sup>2</sup>, un  $A_R$  de 140 % et un  $M_{100}$  de 45,6 kg/cm<sup>2</sup>.

## EXEMPLE 14A :

A titre de comparaison, on prépare un fluoro-polymère sortant du cadre de l'invention pratiquement de la même manière qu'à l'exemple 14, excepté que le bromotrifluoroéthylène est omis; puis on mélange et vulcanise à la presse le copolymère de tétrafluoréthylène, de fluorure de vinylidène et de propylène obtenu comme à l'exemple 14. Comme à l'exemple 13A, les résultats sont inexploitable.

## EXEMPLE 15 :

On prépare un polymère fluoré pratiquement de la même manière qu'à l'exemple 10, excepté que le composé du brome utilisé dans cet exemple est remplacé par le 4-bromoperfluorobutène-1. Ce composé du brome peut se préparer de la façon suivante : on prépare le produit de diaddition du fluorure de vinylidène et du bromotrichlorométhane conformément au brevet de la République Fédérale d'Allemagne N° 949 822.

On effectue l'hydrolyse du produit de diaddition et la transformation en ester éthylique suivant le procédé de Y.K. Kim, J. Org. Chem. 32, 3673 (1967). La décarboxylation du sel de sodium de l'ester donne le 4-bromoperfluorobutène-1.

- 5                    On mélange, vulcanise et essaye le copolymère obtenu pratiquement de la même manière qu'à l'exemple 10. On obtient des résultats correspondant à un produit utilisable.  
EXEMPLE 16 :

- On prépare un polymère fluoré en répétant l'exemple  
10 8, excepté que le copolymère est préparé à partir de 46 parties de fluorure de vinylidène, 51 parties d'hexafluoropropylène, 41 parties de tétrafluoréthylène, 12 parties de bromotrifluoréthylène et, pour 140 parties de monomère, 600 parties d'eau contenant 0,59 partie de persulfate d'ammonium et 0,15 partie  
15 d'hydroxyde de sodium. Le pH du mélange réactionnel est de 2,9, le temps de séjour est de 20 minutes, et la teneur du latex en copolymère solide (pour un taux de conversion des monomères de 91,2 %), est de 17,7 %. Le copolymère contient  
20 32 % de tétrafluoréthylène et 1 % de bromotrifluoréthylène (pourcentages pondéraux de motifs copolymérisés).

- On prépare une composition de fluoropolymère vulcanisable de la manière décrite à l'exemple 10, excepté qu'on utilise le copolymère de l'exemple 16, que la quantité  
25 d'isocyanurate de triallyle est de 1,5 partie et que la quantité d'agent de vulcanisation peroxydique de l'exemple 9 est de 2 parties. On vulcanise à la presse des échantillons d'essai pendant 15 minutes à 177°C, et on les post-vulcanise à l'étuve suivant un cycle thermique comportant une montée  
30 à 260°C en 4 heures et un palier de 18 heures à 260°C.

                  Le polymère fluoré vulcanisé obtenu présente une  $DP_c$  de 24 (pastille, 232°C pendant 70 heures), une  $T_R$  de 150 kg/cm<sup>2</sup>, un  $A_R$  de 185 % et un  $M_{100}$  de 57,7 kg/cm<sup>2</sup>.  
EXEMPLE 17 :

- 35                    On prépare un polymère fluoré en répétant l'exemple 8 excepté que le copolymère est préparé à partir de 55 parties de fluorure de vinylidène, 35 parties d'éther perfluorométhyl perfluorovinyle, 10 parties de tétrafluoréthylène et 0,5 partie de bromure de vinyle (ajouté sous la forme d'une

solution à 16 % en volume dans le trichlorotrifluoréthane)  
et, pour 100 parties de monomère, 400 parties d'eau contenant  
0,6 partie de persulfate d'ammonium et 0,1 partie d'hydroxyde  
de sodium. Le pH du mélange réactionnel est de 3,3, le temps  
5 de séjour est de 30 minutes et la teneur du latex en copolymère  
solide, pour un taux de conversion des monomères de 97,5 %, est de 20 %. Le copolymère contient 55 % de fluorure de  
vinylidène, 34,5 % d'éther perfluorométhyl perfluorovinyle,  
10 % de tétrafluoréthylène et 0,5 % de bromure de vinyle  
10 (pourcentages pondéraux des motifs copolymérisés). Il a une  
viscosité Mooney de 32 (méthode de l'exemple 8).

On prépare une composition de fluoropolymère  
vulcanisable en malaxant sur un malaxeur à caoutchouc à deux  
cylindres 100 parties du copolymère de l'exemple 17, 30 parties  
15 de noir de carbone MT, 1 partie d'oxyde de magnésium, 3 parties  
de phosphite de plomb dibasique, 5 parties de l'agent de  
vulcanisation peroxydique de l'exemple 9' et 4 parties d'iso-  
cyanurate de triallyle. On vulcanise à la presse des échantillons  
d'essai pendant 15 minutes à 177°C et on les post-vulcanise  
20 à l'étuve suivant un cycle thermique comportant une montée  
à 260°C en 4 heures et un palier à 260°C pendant 24 heures.  
Le polymère fluoré vulcanisé obtenu a une  $DP_c$  de 66 (rondelles,  
70 heures à 232°C), une  $T_R$  de 105 kg/cm<sup>2</sup>, un  $A_R$  de 165 % et  
un  $M_{100}$  de 54,2 kg/cm<sup>2</sup>.

25 A titre de comparaison, on prépare un polymère  
fluoré sortant du cadre de l'invention, pratiquement de la même  
manière qu'à l'exemple 17, excepté qu'on omet le bromure de  
vinyle, et qu'on mélange et vulcanise à la presse pendant  
15 minutes à 177°C le copolymère de fluorure de vinylidène,  
30 d'éther perfluorométhyl perfluorovinyle et de tétra-  
fluoréthylène obtenu. On obtient un produit spongieux inutili-  
sable du type décrit à l'exemple 13A.

## REVENDECATIONS

## 1.- Composition de polymère fluoré comprenant

(A) un copolymère dont les motifs interpolymérisés se composent essentiellement de

5 (1) jusqu'à 3 moles % de motifs dérivant d'une oléfine bromée, sous réserve que ces motifs soient en nombre suffisant pour apporter au moins 0,05 % en poids de brome au copolymère, et

(2) un nombre suffisant de motifs dérivant des  
10 constituants (2.1) ou (2.2) ci-après pour former le reste du copolymère :

(2.1) au moins un monomère fluoré copolymérisable avec le constituant (1), contenant 2 à 7 atomes de carbone, ne contenant pas d'atomes de brome et contenant  
15 au moins autant d'atomes de fluor que d'atomes de carbone, ou

(2.2) environ 50 à 99 moles % de tétrafluoréthylène, environ 1 à 50 moles % d'un hydrocarbure oléfinique en  $C_2$  à  $C_4$  et de 0 à environ 30 moles % de fluorure de vinylidène, et

20 (B) environ 0,5 à 10 % d'un peroxyde organique par rapport au poids du constituant (A).

2.- Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le constituant (B) est un peroxyde de dialkyle.

3.- Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle contient également :

25 (C) environ 1 à 15 %, par rapport au poids du constituant (A), d'un composé de métal choisi parmi des oxydes et hydroxydes de métaux divalents.

4.- Composition suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient aussi :

30 (D) environ 0,5 à 10 %, par rapport au poids du constituant (A), d'un coagent constitué d'un composé polyinsaturé capable de coopérer avec le peroxyde pour donner une vulcanisation satisfaisante.

35 5.- Composition suivant la revendication 4, caractérisée en ce que le constituant (D) est un composé choisi parmi le cyanurate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle, la tris-(diallylamine)-s-triazine, le phosphite de triallyle,

le N,N-diallyl-acrylamide, l'hexa-allyl-phosphoramide, le N,N,N',N'-tétra-allyl-téréphtalamide, le N,N,N',N'-tétra-allyl-malonamide, l'isocyanurate de trivinyle, le 2,4,6-trivinyl-méthyltrisiloxanne, et le cyanurate de tri(5-norbornène-2-méthylène).

6.- Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce que les motifs du constituant (A1) dérivent d'un composé choisi parmi le bromotrifluoréthylène et le 4-bromo-3,3,4,4-tétrafluorobutène-1.

7.- Composition suivant la revendication 6, caractérisée en ce que le nombre de motifs du constituant (A1) est suffisant pour qu'il y ait environ 0,3 à 1,5 % en poids de brome dans le copolymère.

8.- Composition suivant la revendication 6, caractérisée en ce que le constituant (A2) est composé de motifs dérivant du tétrafluoréthylène et d'un éther perfluoro-alkyl perfluorovinyle dont le groupe alkyle est en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>.

9.- Composition suivant la revendication 8, caractérisée en ce que cet éther est l'éther perfluorométhyl perfluorovinyle.

10.- Composition suivant la revendication 9, caractérisée en ce que la teneur en tétrafluoréthylène de (A2) est d'environ 50 à 80 moles % et en ce que la teneur en éther est d'environ 20 à 50 moles %.

11.- Composition suivant la revendication 6, caractérisée en ce que le constituant (A2) est composé de motifs dérivant du fluorure de vinylidène, d'au moins une oléfine fluorée copolymérisable avec ce composé, et facultativement d'un éther perfluoro-alkyl perfluorovinyle dont le groupe alkyle est en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>.

12.- Composition suivant la revendication 11, caractérisée en ce que le constituant (A2) est composé de motifs dérivant :

- du fluorure de vinylidène et de l'hexafluoropropylène ou du pentafluoropropylène ;
- du fluorure de vinylidène, du tétrafluoréthylène et de l'hexafluoropropylène ou du pentafluoropropylène ; ou bien

- du fluorure de vinylidène, de cet éther perfluoro-alkyl perfluorovinyle et de l'hexafluoropropylène ou du tétrafluoréthylène ou de ces deux derniers corps.

13.- Composition suivant la revendication 11,  
5 caractérisée en ce que le constituant (A2) est composé de motifs dérivant d'environ 30 à 70 % de fluorure de vinylidène et d'environ 30 à 70 % d'hexafluoropropylène par rapport au poids de (A2).

14.- Composition suivant la revendication 11,  
10 caractérisée en ce que le constituant (A2) est composé de motifs dérivant d'environ 25 à 70 % de fluorure de vinylidène, d'environ 19 à 60 % d'hexafluoropropylène et d'environ 3 à 35 % de tétrafluoréthylène par rapport au poids de (A2).

15.- Composition suivant la revendication 6,  
15 caractérisée en ce que le constituant (A2) est composé de motifs dérivant du tétrafluoréthylène seul ou de motifs dérivant d'environ 50 à 99 moles % de tétrafluoréthylène et d'environ 1 à 50 moles % de propylène.

16.- Composition suivant la revendication 6, caracté-  
20 risée en ce que le constituant (A2) est composé de motifs dérivant du fluorure de vinylidène seul ou de motifs dérivant d'environ 1 à 30 moles % de fluorure de vinylidène, d'environ 50 à 98 moles % de tétrafluoréthylène, et d'environ 1 à 48 moles % de propylène.

25 17.- Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce que le constituant (A1) est le bromodifluoréthylène.

18.- Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce que le constituant (B) est un peroxyde qui se décompose à une température supérieure à 50°C.

30 19.- Composition suivant la revendication 18, caractérisée en ce que le constituant (B) est le peroxyde de di-tert-butyle.

20.- Composition suivant la revendication 19, caractérisée en ce que le constituant (B) est le 2,5-diméthyl-  
35 2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3.

21.- Composition suivant la revendication 19, caractérisée en ce que le constituant (B) est le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane.

22.- Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce que la teneur en constituant (B) est d'environ 1,5 à 5 % par rapport au poids du constituant (A).

23.- Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce que la teneur en constituant (C) est d'environ 2 à 10 % par rapport au poids du constituant (A).

24.- Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce que la teneur en constituant (D) est d'environ 1 à 7 % par rapport au poids du constituant (A).

25.- Composition suivant la revendication 24, caractérisée en ce que le constituant (D) est l'isocyanurate de triallyle.

26.- A titre de polymère fluoré nouveau, un copolymère dont les motifs interpolymérisés se composent essentiellement de

(a) jusqu'à 3 moles %, par rapport au total des moles des constituants (a) et (b), de motifs dérivant d'un composé choisi parmi le bromotrifluoréthylène et le 4-bromo-3,3,4,4-tétrafluorobutène-1, sous réserve que le nombre de ces motifs soit suffisant pour apporter au moins 0,05 % de brome au copolymère, et

(b) un nombre suffisant de motifs dérivant du constituant (b1), (b2) ou (b3) ci-après pour compléter le copolymère :

(b1) tétrafluoréthylène et un éther perfluoro-alkyl perfluorovinylque dont le groupe alkyle est en  $C_1$  à  $C_5$ ,

(b2) environ 45 à 65 moles % de tétrafluoréthylène, environ 20 à 55 moles % d'un hydrocarbure oléfinique en  $C_2$  à  $C_4$  et de 0 à environ 30 moles % de fluorure de vinylidène, ou bien

(b3) fluorure de vinylidène, au moins une oléfine fluorée copolymérisable avec celui-ci, et facultativement cet éther perfluoro-alkyl perfluorovinylque, cette oléfine étant un composé en  $C_2$  à  $C_7$ , sans brome et contenant au moins autant d'atomes de fluor que d'atomes de carbone.



27.- Copolymère suivant la revendication 26, caractérisé en ce que le nombre de motifs du constituant (a) est suffisant pour qu'il y ait environ 0,3 à 1,5 % en poids de brome dans le copolymère.

5           28.- Copolymère suivant la revendication 26, caractérisé en ce que le constituant (b) est composé de motifs dérivant d'environ 50 à 80 moles % de tétrafluoréthylène et d'environ 20 à 50 moles % d'éther perfluoro-alkyl perfluoro-vinylque.

10           29.- Copolymère suivant la revendication 28, caractérisé en ce que l'éther est l'éther perfluorométhyl perfluorovinylque.

          30.- Copolymère suivant la revendication 29, caractérisé en ce que le constituant (a) est le bromotri-  
15 fluoréthylène.

          31.- Copolymère suivant la revendication 26, caractérisé en ce que le constituant (b) est composé de motifs dérivant  
- du fluorure de vinylidène et de l'hexafluoropropylène ou du  
20 pentafluoropropylène ;  
- du fluorure de vinylidène, du tétrafluoréthylène et de l'hexafluoréthylène ou du pentafluoropropylène ; ou bien  
- du fluorure de vinylidène, de cet éther perfluoro-alkyl perfluorovinylque et d'au moins un composé choisi parmi  
25 l'hexafluoropropylène et le tétrafluoréthylène.

          32. Copolymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce que le constituant (a) est le bromotri-fluoréthylène.

          33.- Copolymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce que le constituant (b) est composé de motifs dérivant d'environ 30 à 70 % de fluorure de vinylidène et d'environ 30 à 70 % d'hexafluoropropylène en poids par rapport à (b).

          34.- Copolymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce que le constituant (b) est composé de motifs dérivant d'environ 25 à 70 % de fluorure de vinylidène, d'environ 19 à 60 % d'hexafluoropropylène et d'environ 3 à 35 % de tétrafluoréthylène par rapport au poids de (b).

35.- Copolymère suivant la revendication 26, caractérisé en ce que le constituant (b) est composé d'environ 50 à 65 moles % de motifs de tétrafluoréthylène, et d'environ 45 à 55 moles % de motifs de propylène.

5 36.- Copolymère suivant la revendication 26, caractérisé en ce que le constituant (b) est composé d'environ 50 à 65 moles % de motifs de tétrafluoréthylène, d'environ 5 à 26 % de motifs de fluorure de vinylidène et d'environ 20 à 45 moles % de motifs de propylène.

10 37.- Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le constituant A2 est composé :  
- de motifs dérivant du tétrafluoréthylène et d'un éther perfluoro-alkyl perfluorovinyle dont le groupe alkyle est en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>,  
15 - de motifs dérivant du fluorure de vinylidène, d'au moins une oléfine fluorée copolymérisable avec celui-ci, et si on le désire, de cet éther perfluoro-alkyl perfluorovinyle, ou  
- de motifs dérivant d'environ 50 à 99 moles % de tétrafluoréthylène, d'environ 1 à 50 moles % d'un hydrocarbure oléfinique  
20 en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> et de 0 à 30 moles % de fluorure de vinylidène.